

## Reactor for the catalytic conversion of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> present in a gas stream into elemental sulphur

**Publication number:** DE3708957

**Publication date:** 1988-10-06

**Inventor:** MAROLD FREIMUT (DE); HEISEL MICHAEL DR (DE);  
BRAEUTIGAM MAX (DE)

**Applicant:** LINDE AG (DE)

**Classification:**

- **International:** **B01J8/04; C01B17/04; B01J8/04; C01B17/00;** (IPC1-7):  
C01B17/04; B01J8/02

- **European:** B01J8/04B2B; B01J8/04D3D; B01J8/04H;  
C01B17/04B4B; C01B17/04B4S

**Application number:** DE19873708957 19870319

**Priority number(s):** DE19873708957 19870319

**Report a data error here**

### Abstract of DE3708957

There is described a reactor having a catalyst bed for the catalytic conversion of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> present in a gas stream into elemental sulphur. To achieve, when operating the reactor below the dew point of sulphur or the solidification point of sulphur, as high a uniformity as possible in the cooling or heating of the catalyst charge in the case of adsorption or regeneration, the reactor is at least partially cooled or heated internally and at least one cooling/heating coil is arranged in at least one part of the catalyst bed. It is here also provided that the catalyst bed is divided into a number of sub-beds which contain different catalysts.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 37 08 957.9  
②2 Anmeldetag: 19. 3. 87  
④3 Offenlegungstag: 6. 10. 88

**Behördeneigentum**

⑦1 Anmelder:

Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦2 Erfinder:

Marold, Freimut, 8014 Neubiberg, DE; Heisel,  
Michael, Dr., 8023 Pullach, DE; Bräutigam, Max, 8221  
Seeon, DE

⑥4 Reaktor zur katalytischen Umsetzung von in einem Gasstrom enthaltenem  $H_2S$  und  $SO_2$  zu elementarem Schwefel

Es wird ein Reaktor mit einem Katalysatorbett zur katalytischen Umsetzung von in einem Gasstrom enthaltenem  $H_2S$  und  $SO_2$  zu elementarem Schwefel beschrieben. Um beim Betrieb des Reaktors unterhalb des Schwefeltaupunktes bzw. Schwefelfestpunktes eine möglichst hohe Gleichmäßigkeit beim Kühlen oder Anwärmen der Katalysatorschüttung im Adsorptions- oder Regenerierfall zu erreichen, wird der Reaktor zumindest teilweise innen gekühlt bzw. beheizt und im Katalysatorbett in zumindest einem Teilbereich mindestens eine Kühl/Heizschlange angeordnet. Vorgesehen ist dabei auch, daß das Katalysatorbett in mehrere Teilbetten unterteilt ist, die unterschiedliche Katalysatoren enthalten.

DE 37 08 957 A 1

1. Reaktor zur katalytischen Umsetzung von in einem Gasstrom enthaltenem  $H_2S$  und  $SO_2$  zu elementarem Schwefel mit einem Katalysatorbett, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor zumindest teilweise innen gekühlt bzw. beheizt ausgebildet und in dem Katalysatorbett in zumindest einem Teilbereich mindestens eine Kühl/Heizschlange angeordnet ist.
2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorbett in eine quasi adiabatische Zone ohne Kühlwirkung und eine quasi isotherme Zone mit Kühlwirkung unterteilt ist.
3. Reaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor nach Art eines gewickelten Rohrbündelwärmetauschers ohne Wicklungskernrohr ausgebildet ist, wobei die gewickelten Rohre als Kühl/Heizschlangen für das Kühl/Heizmedium dienen und der verbleibende Zwischenraum mit Katalysatormasse ausgefüllt ist.
4. Reaktor nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühl/Heizschlangen einer Ebene spiralförmig angeordnet sind.
5. Reaktor nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühl/Heizschlangen einer Ebene schlangenförmig angeordnet sind.
6. Reaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorbett in mindestens zwei Teilbetten unterteilt ist, die jeweils zwischen zwei gasdurchlässigen Wänden angeordnet sind, wobei auf den gasdurchlässigen Wänden zumindest teilweise Kühl/Heizschlangen installiert sind.
7. Reaktor nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdurchlässigen Wände als Lochbleche oder Metallgitter ausgebildet sind.
8. Reaktor nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilbetten parallel zueinander, gleichmäßig verteilt über den Reaktorquerschnitt angeordnet sind.
9. Reaktor nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilbetten unterschiedliche Katalysatoren enthalten.
10. Reaktor nach Anspruch 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die parallelen Teilbetten über ein sämtliche Teilbetten abdeckendes gasundurchlässiges Blech an ihren Stirnseiten miteinander zu einer Einheit verbunden sind und daß auf der einen Stirnseite die Gaszuleitung bis in dieses Blech eingeführt ist.
11. Reaktor nach Anspruch 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den einzelnen Teilbetten Leitbleche installiert sind.
12. Reaktor nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Katalysatorbettes als eine adiabatische, für die Hydrolyse von COS und/oder  $CS_2$  zu  $H_2S$  aktive Katalysatorschicht ausgebildet ist.
13. Reaktor nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorbett für die katalytische Oxidation von  $H_2S$  zu  $SO_2$  und/oder Elementarschwefel aktiv ist.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Reaktor zur katalytischen Umsetzung von in einem Gasstrom enthaltenem

$H_2S$  und  $SO_2$  zu elementarem Schwefel mit einem Katalysatorbett.

Bei der Umsetzung von  $H_2S$  und  $SO_2$  zu elementarem Schwefel handelt es sich um eine exotherme Reaktion, d.h. je mehr Wärme abgeführt wird, desto weiter liegt das Reaktionsgleichgewicht auf Seiten der Schwefelbildung. Bisher war es beispielsweise üblich, diese katalytische Reaktion in einer Serie von quasi adiabaten Reaktoren mit Zwischenkühlung durchzuführen.

Um besonders hohe Schwefelausbeuten zu erzielen (bis über 99%), muß man entsprechend weit runterkühlen. Kühlt man dabei bis unter den Schwefeltaupunkt bzw. Schwefelfestpunkt, so setzt sich der Katalysator mit flüssigem bzw. festem Schwefel zu.

Der abgeschiedene flüssige bzw. feste Schwefel inaktiviert den Katalysator und muß deshalb wieder entfernt werden.

Das geschieht dadurch, daß das Katalysatorbett angeheizt wird und der Schwefel somit wieder verdampft. Die Aufheizung wird beispielsweise erreicht durch Erwärmen des Gasstromes vor Eintritt in den Reaktor in einem Gas-Gas-Wärmetauscher. Der dampfförmige Schwefel wird in einem nachfolgenden Kondensator abgeschieden.

Um einen wie vorstehend beschriebenen Prozeß kontinuierlich fahren zu können, sind mindestens zwei parallel geschaltete Reaktoren mit Katalysatorbetten erforderlich, von denen jeweils einer unterhalb des Schwefeltaupunktes bzw. unterhalb des Schwefelfestpunktes betrieben wird, der andere sich in der Regenerierphase befindet.

Bei der Abkühlung unter den Festpunkt setzen sich die quasi adiabaten katalytischen Reaktoren von außen nach innen zu, so daß in dem im Innern verbleibenden freien Querschnitt nahezu keine Reaktion mehr stattfindet, da die Verweilzeit des Gases zu gering wird. Denn bei gleichem Durchsatz und sich verengender Querschnittsfläche erhöht sich die Gasgeschwindigkeit erheblich.

Somit ist es bisher nicht möglich, mit diesen Reaktoren einen kontinuierlichen und gleichzeitig rentablen Betrieb aufrecht zu erhalten. In diesem Zusammenhang ist es außerdem von Nachteil, daß der feste Schwefel ein sehr gutes Dämm- bzw. Isoliermaterial ist, so daß die Wärmeabfuhr drastisch verschlechtert ist, was zusätzlich die exotherme Umsetzung von  $H_2S$  und  $SO_2$  zu Elementarschwefel negativ beeinflusst.

Weiterhin nachteilig ist, daß kein gleichmäßiges Kühlen oder Anwärmen der Katalysatorschüttung in adiabaten Reaktoren möglich ist. Auch ist die Gleichmäßigkeit der Durchströmung nicht optimal und somit der Druckabfall über der Schüttung unerwünscht hoch.

Überdies sind in der Regel mehr als zwei Reaktoren notwendig, da bei Verwendung von weniger und größeren Reaktoren eine ausreichende Wärmeabfuhr auf wirtschaftliche Weise nicht mehr gewährleistet ist.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, einen Reaktor der eingangs genannten Art so auszugestalten, daß die Umsetzung von  $H_2S$  und  $SO_2$  zu Elementarschwefel auch bei Unterschreitung des Schwefelfestpunktes großtechnisch und kostengünstig durchgeführt werden kann, daß der apparative Aufwand und damit die Investitionskosten sowie die Betriebskosten verringert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Reaktor zumindest teilweise innen gekühlt bzw. beheizt ausgebildet und in dem Katalysatorbett in zumindest einem Teilbereich mindestens eine Kühl/Heiz-

schlange angeordnet ist.

Grundgedanke der Erfindung ist, daß zur Regenerierung des durch absorbierten Schwefel desaktivierten Katalysators eine möglichst gleichmäßige Anwärmsung des Katalysatorbettes gewährleistet sein soll. Im Gegenzug soll eine optimale Wärmeabfuhr bei der katalytischen Umsetzung zur Begünstigung der exothermen Reaktion stattfinden. Beides wird durch die Direktbeheizung bzw. Kühlung des Katalysatorbettes möglich.

Überdies ist es nicht mehr notwendig, mehrere Reaktoren zu verwenden, da die direkte Beheizung bzw. Kühlung des Katalysatorbettes eine kostengünstige Dimensionierung des Reaktors für nahezu jeden gewünschten Gasdurchsatz zuläßt. Folglich können die Investitionskosten gesenkt werden, und der Betrieb wird einfacher.

Mit Vorteil wird das Katalysatorbett in eine quasi adiabatische Zone ohne Kühlwirkung und eine quasi isotherme Zone mit Kühlwirkung unterteilt. Dies ermöglicht die Durchführung der häufig erforderlichen Hydrolyse von COS/CS<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>S in der quasi adiabaten Vorschicht, so daß kein weiterer Reaktor hierfür benötigt wird. Außerdem wirkt die quasi adiabate Vorschicht gleichzeitig als eine Art Tiefenfilter, d.h. eventuelle Verunreinigungen des Gaststromes mit Feststoffpartikeln, wie beispielsweise Staub aus einer vorangegangenen Verbrennung, werden in dieser Schicht abgeschieden.

Besonders günstig ist es, den Reaktor nach Art eines gewickelten Rohrbündelwärmetauschers ohne Wicklungskernrohr auszubilden, wobei die gewickelten Rohre als Kühl/Heizschlangen für das Kühl/Heizmedium dienen, und der verbleibende Zwischenraum mit Katalysatormasse ausgefüllt ist. Als einfaches und billiges Kühl- bzw. Heizmedium bieten sich Kesselspeisewasser bzw. Hochdruckdampf an.

Durch die gleichmäßig über der Höhe verteilten Kühl/Heizschlangen verringert sich die mechanische Beanspruchung des Katalysators beim Einfüllen, da die Fallhöhe geringer ist.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Kühl/Heizschlangen einer Ebene spiral- oder schlangenförmig angeordnet sind. Dabei bietet die spiralförmige Verlegung Kühl/Heizschlangen die Möglichkeit, das Kühl/Heizmedium in die äußerste Schlange oder in die innerste Schlange aufzugeben, womit man je nach Betriebszustand des Reaktors — beispielsweise Verlegung des Reaktors, ausgehend von der Reaktoraußenseite — optimal aufheizen bzw. abkühlen kann.

Ferner ist es aufgrund vorstehend genannter Kühl/Heizschlangenordnung möglich, je nach Bedarf ohne großen Aufwand an Regelungstechnik nur einzelne Schichten des Katalysatorbettes zu kühlen bzw. zu beheizen.

Überraschenderweise hat sich außerdem gezeigt, daß die Kühl/Heizschlangen, die spiral- bzw. schlangenförmig verlegt sind, als eine Art Träger für den Katalysator dienen. Dadurch wird dieser durch die wechselnden Temperaturen im Reaktor während des Anfahrens und des Normalbetriebes wesentlich weniger beansprucht sowohl thermisch als auch mechanisch. Auf diese Weise ist eine erheblich verlängerte Lebensdauer des Katalysators erreichbar, was günstig für die Betriebskosten ist und verringerte Stillstandszeiten der Anlage zur Folge hat.

In einer weiteren äußerst vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Reaktors ist es vorgesehen, das Katalysatorbett in mindestens zwei Teilbetten zu unterteilen, die jeweils zwischen zwei gasdurchlässigen Wän-

den angeordnet sind, wobei auf den gasdurchlässigen Wänden zumindest teilweise Kühl/Heizschlangen installiert sind. Zweckmäßigerweise sind dabei die gasdurchlässigen Wände als Lochbleche oder Metallgitter ausgebildet.

Um möglichst günstige, d.h. druckverlustarme, Strömungsverhältnisse im Reaktor zu erhalten, ist es besonders günstig, wenn die Teilbetten parallel zueinander, gleichmäßig verteilt über den Reaktorquerschnitt angeordnet sind.

Je nach Zusammensetzung des Gaststromes ist es von Vorteil, wenn die Teilbetten unterschiedliche Katalysatoren enthalten. So zum Beispiel Katalysatoren für die COS/CS<sub>2</sub>-Hydrolyse und die Direktoxidation von H<sub>2</sub>S zu SO<sub>2</sub> und/oder S oder die Claus-Reaktion.

Für eine weitere günstige Beeinflussung der Strömungsverhältnisse ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß die parallelen Teilbetten über ein sämtliche Teilbetten abdeckendes gasundurchlässiges Blech an ihren Stirnseiten miteinander zu einer Einheit verbunden sind und daß auf der einen Stirnseite die Gaszuleitung bis in dieses Blech hineingeführt ist.

Eine andere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Reaktors sieht vor, daß zwischen den einzelnen Teilbetten Leitbleche installiert sind.

Mit Vorteil ist außerdem ein Teil des Katalysatorbettes als eine adiabatische, für die Hydrolyse von COS und/oder CS<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>S aktive Katalysatorschicht ausgebildet.

Für eine möglichst von der Gaszusammensetzung unabhängige Umsetzung ist es erfindungsgemäß vorgesehen, daß das Katalysatorbett für die katalytische Oxidation von H<sub>2</sub>S zu SO<sub>2</sub> und/oder Elementarschwefel aktiv ist.

Im Falle sehr großer Gasdurchsetzung und damit entsprechend großer Reaktoren kann es zweckmäßig sein, liegende Reaktoren einzusetzen. Dadurch kann man das zu reinigende Gas an mehreren Stellen gleichzeitig aufgeben, was eine gute Gasverteilung bewirkt und außerdem hat man eine sehr viel geringere Schüttungshöhe. Beides zusammen wirkt sich günstig auf den Druckverlust aus.

Ingesamt bietet der erfindungsgemäße Reaktor mit seinen Ausgestaltungen den Vorteil, daß er einen niedrigen Druckverlust, einen guten Wärmeübergang sowie eine gute Gasverteilung aufweist. Durch die Aufteilung des Katalysatorbettes in mehrere Teilbetten erhält man darüber hinaus quasi eine beliebige Schütthöhe bei gleichzeitigem minimalen Druckverlust.

Weiterhin zeichnet sich der erfindungsgemäße Reaktor durch eine gute Regelbarkeit aus, womit sich Inbetriebnahme — sowie Außerbetriebnahme vereinfachen und die Betriebssicherheit sich erhöht. Insbesondere ist beim erfindungsgemäßen Reaktor die Einstellung eines optimalen Temperaturprofils speziell für die Aufheizung des Katalysators bei der Regenerierung im Schwefeltaupunkt- bzw. Schwefelfestpunktbetrieb möglich.

Der erfindungsgemäße Reaktor ist überall da einsetzbar, wo H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> katalytisch zu Elementarschwefel umgesetzt werden sollen, insbesondere aber bei Anlagen die unterhalb des Schwefeltaupunktes bzw. des Schwefelfestpunktes arbeiten.

Nachfolgend sei die Erfindung anhand der in den Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispiele erläutert.

Hierbei zeigen:

Fig. 1 einen erfindungsgemäßen Reaktor mit einem Katalysatorbett,

Fig. 2 einen erfindungsgemäßen Reaktor mit einem in mehrere Teilbetten aufgeteilten Katalysatorbett;

Fig. 3 und 4 erfindungsgemäße Anordnung der Kühl/Heizschlangen.

Gemäß Fig. 1 wird durch einen Rohrstutzen 1 das zu 5  
reinigende Gas, welches beispielsweise aus einer Claus-  
Anlage stammt, in den Reaktor 2 geleitet, wo aufgrund  
der Strömungsverhältnisse eine Aufteilung des Gasstro-  
mes stattfindet. Somit tritt der Gasstrom dann durch  
einen Rost 3, welcher in der Mitte als gasundurchlässige 10  
runde Platte mit einem Durchmesser in einer Größen-  
ordnung von mehr als 600 mm ausgebildet ist, in ein  
Katalysatorbett ein. Das Katalysatorbett 4 dient dabei  
als quasi adiabate Vorschicht, in der die Hydrolyse von  
eventuell vorhandenem COS bzw. CS<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>S stattfin- 15  
det.

Über einen weiteren Rost 5 gelangt das Gas in ein  
Katalysatorbett 6, das mittels Kühl/Heizschlangen 7 in-  
nen beheiz- bzw. kühlbar ist.

Die gesamte Katalysatorschüttung wird von einem 20  
Rost 9 getragen. Durch diesen hindurchtretend und sich  
vermischend und über einen Rohrstutzen 10 wird das  
gereinigte Gas aus dem Reaktor entfernt.

Angeschweißt an die gasundurchlässige Platte in Rost  
3 verläuft ein Rohr 8 über der gesamten Höhe der 25  
Schüttung, so daß auch die Roste 5 und 9 mit dem Rohr  
8 verbunden sind.

Gemäß Fig. 2 tritt ein zu reinigender Gasstrom über  
einen Rohrstutzen 1 in den Reaktor 2 ein. Dabei wird  
das Gas über ein Rohr 3, welches mit einer gasundurch- 30  
lässigen Platte 4 verbunden ist, zentrisch zwischen meh-  
reren Katalysatorteilbetten 5, 6 aufgegeben.

In diesem Fall ist das Katalysatorteilbett 5 quasi adia-  
bat und das Katalysatorteilbett 6 quasi isotherm ausge-  
bildet. Zur Beheizung bzw. Kühlung des Katalysatorteil- 35  
bettes 6 dienen die Kühl/Heizschlangen 7.

Das Gas strömt von innen nach außen zuerst durch  
das Katalysatorteilbett 5, dann durch das Katalysator-  
teilbett 6 und weiter sich vermischend zum unteren En-  
de des Reaktors, wo es über Rohrstutzen 8 abgezogen 40  
wird.

Fig. 3 und 4 zeigen erfindungsgemäße Anordnungen  
der Kühl/Heizschlangen einer Ebene. Die Bezugszei-  
chen haben in beiden Figuren dieselbe Bedeutung.

Mit dem Reaktormantel 1 ist ein Stützkreuz 2, wel- 45  
ches die Kühl/Heizschlangen 3 einer Ebene trägt, ver-  
bunden.

50

55

60

65

- Leerseite -

3708957

NACHGEREICHT

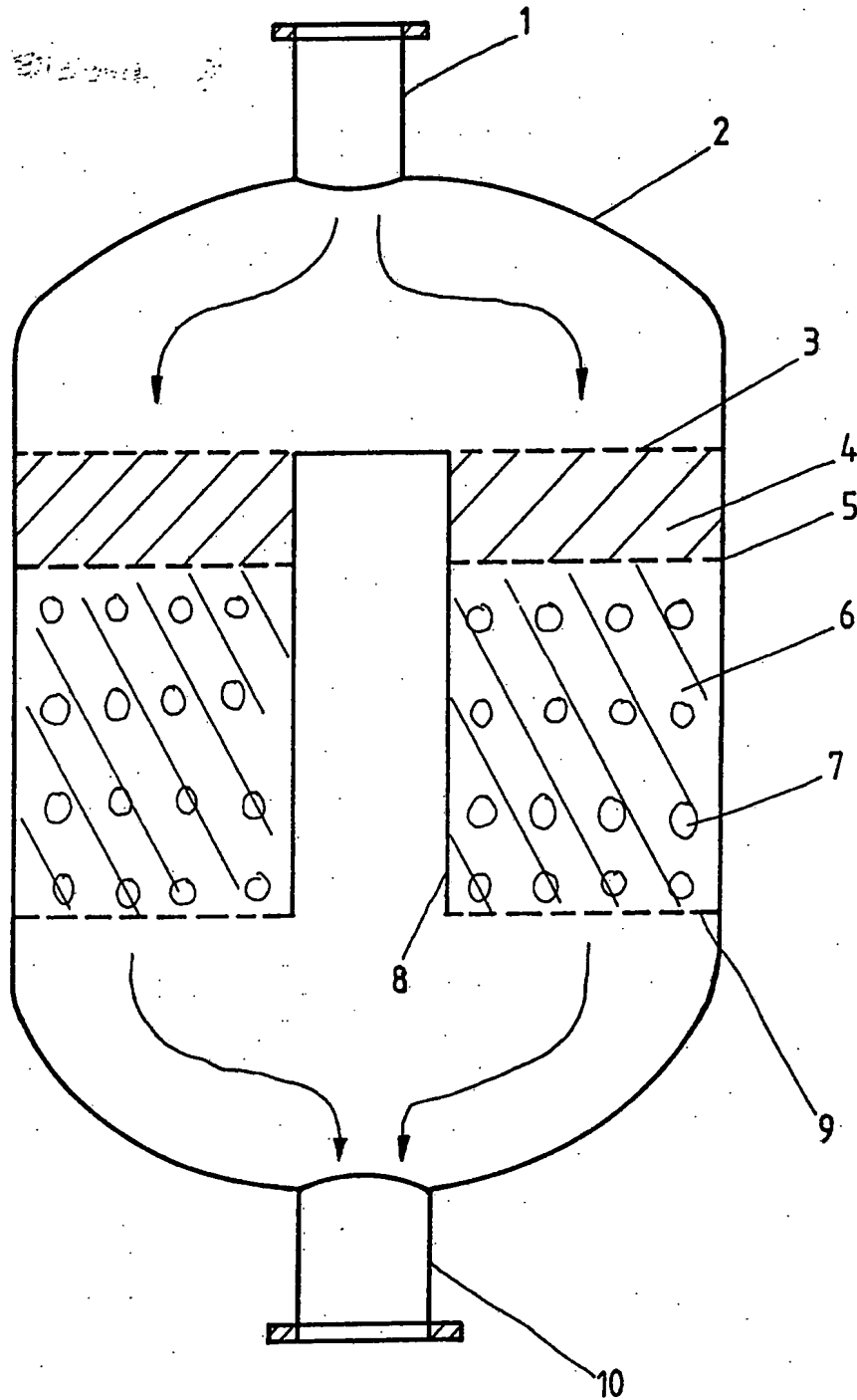


Fig.1

NACHGERICHT

3708957

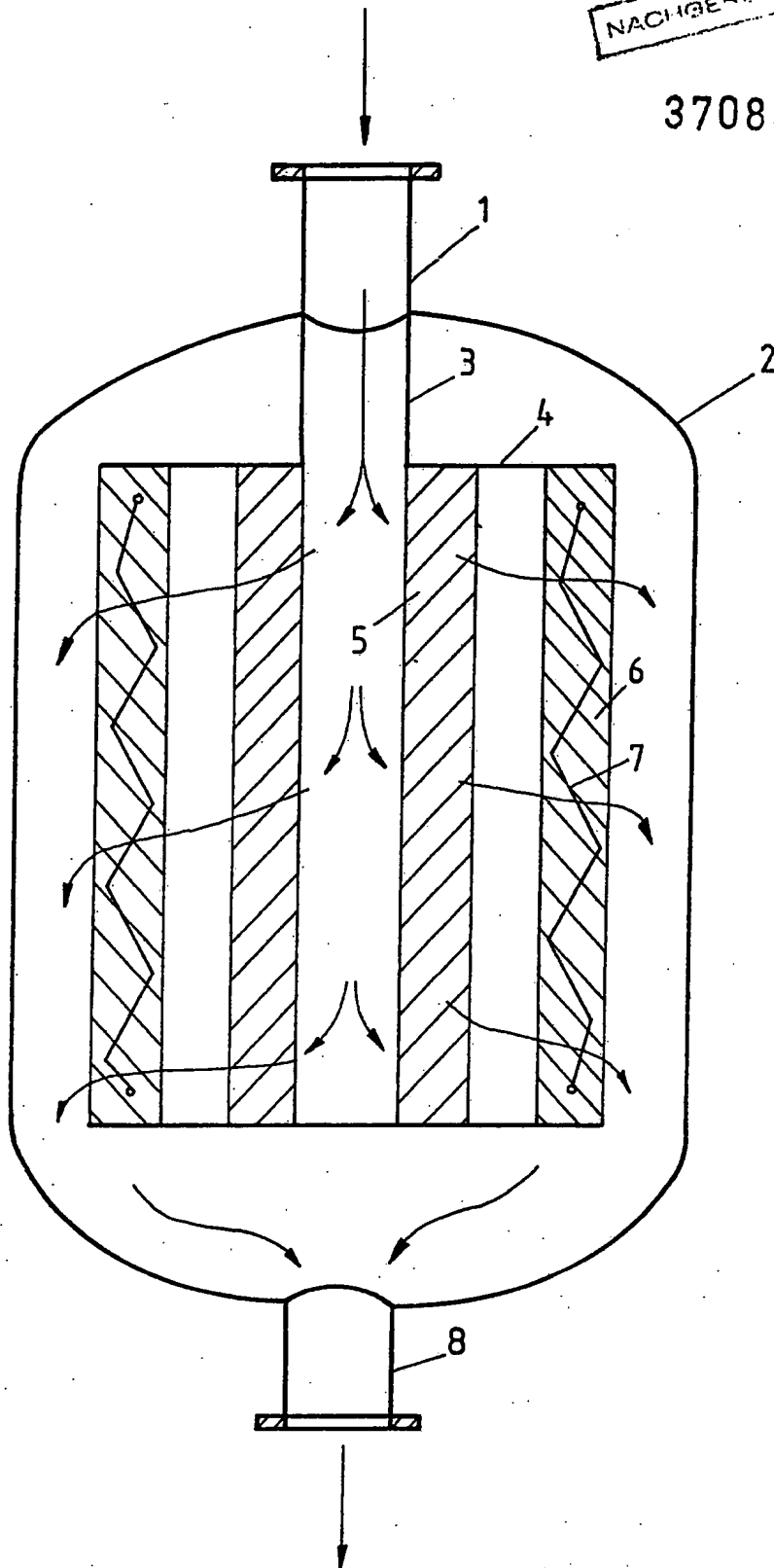


Fig.2



04.05.87

3708957

NACHGEREICHT

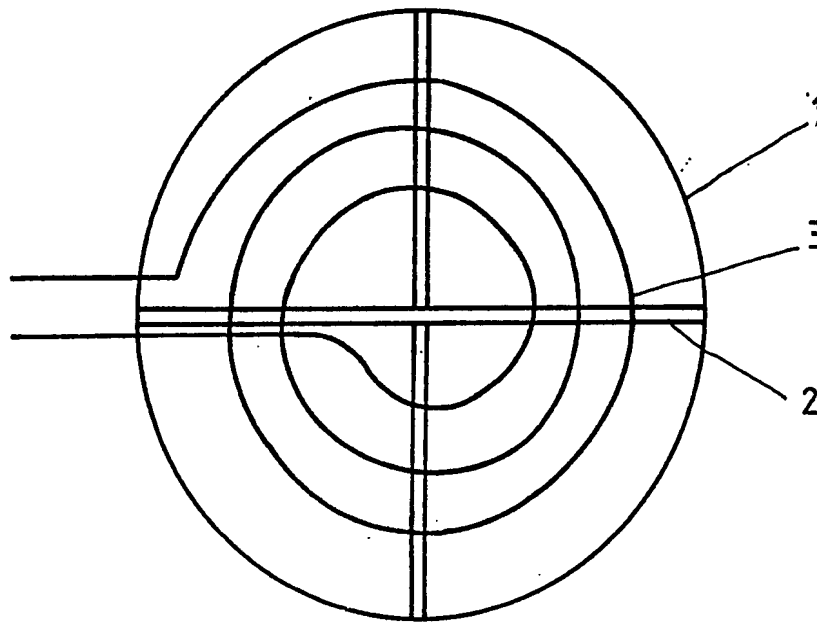


Fig. 3

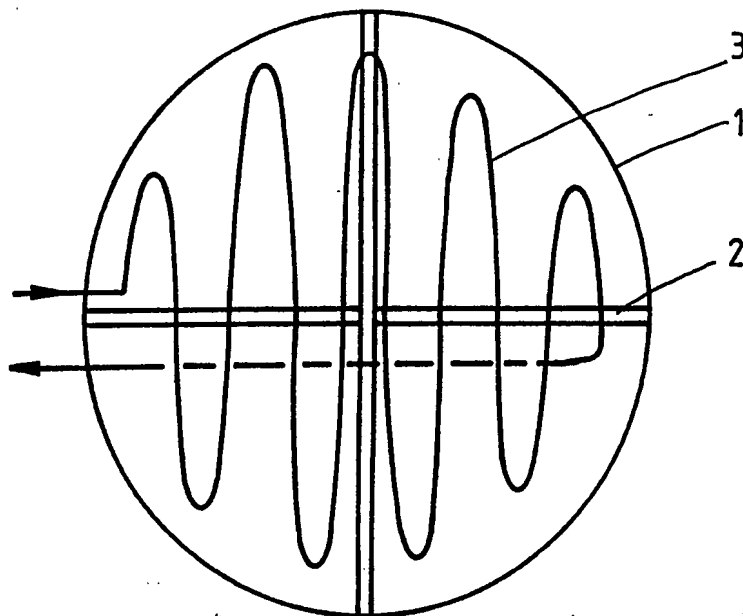


Fig. 4

## Process for desulfurization of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> containing gases with formation of elemental sulfur

**Publication number:** EP0811417

**Publication date:** 1997-12-10

**Inventor:** WILLING WOLFGANG DR (DE); STETZER KLAUS (DE)

**Applicant:** METALLGESELLSCHAFT AG (DE)

**Classification:**

- **International:** **B01D53/86; B01D53/86;** (IPC1-7): B01D53/86

- **European:** B01D53/86B6B

**Application number:** EP19970106216 19970416

**Priority number(s):** DE19961022536 19960605

### Also published as:



EP0811417 (A3)



DE19622536 (A1)

### Cited documents:



EP0672618



US5512260



WO9421359



DE3143400

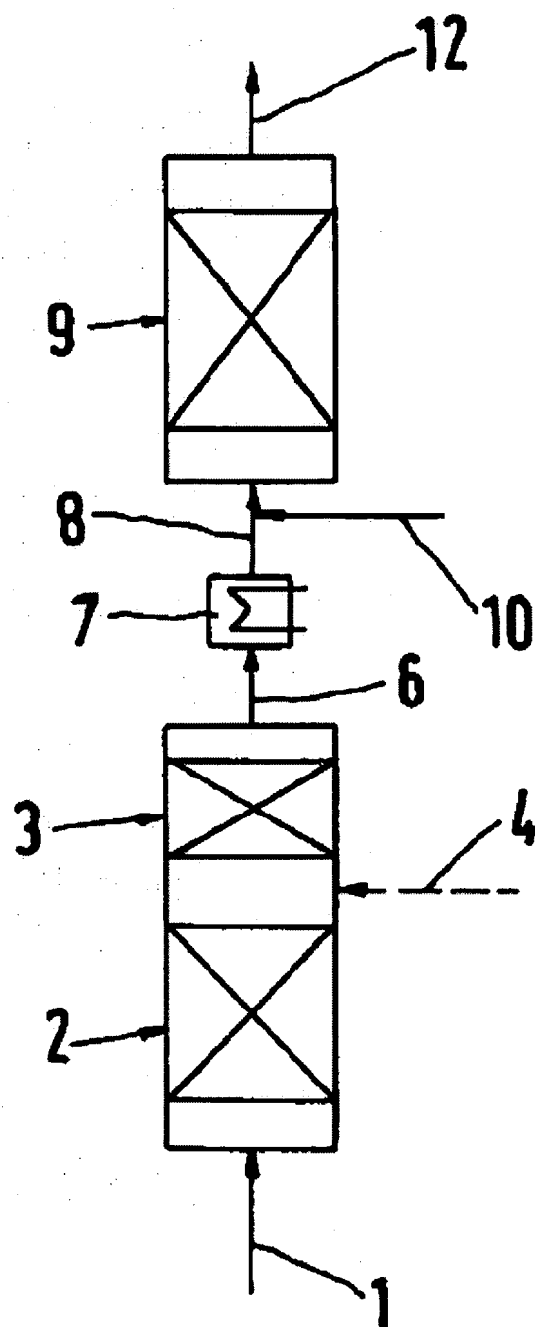


EP0142911

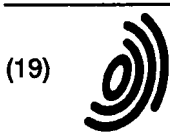
**Report a data error here**

### Abstract of EP0811417

Desulphurising a gas mixture containing hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) and sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) comprises: (a) feeding the gas mixture through a 1st catalytic purifier (2) having an inlet temperature of 50-180 degrees C, where the catalyst arranged in a fixed bed is charged with elemental sulphur; (b) withdrawing a 2nd gas mixture containing SO<sub>2</sub> and elemental sulphur having a temperature of 80-280 degrees C from the 1st purifier and adjusting the hydrogen content in the 2nd mixture corresponding to a ratio of hydrogen (H<sub>2</sub>) to SO<sub>2</sub> of 4-100:1; (c) feeding the 2nd mixture through a catalytic hydrogenator (3) and withdrawing an H<sub>2</sub>S-containing 3rd gas mixture containing 0.1 vol.% residual SO<sub>2</sub>; and (d) feeding the 3rd mixture with the addition of gas containing 0.5-20 mol oxygen (O<sub>2</sub>) per mol H<sub>2</sub>S through a catalytic final purifier (9), in which at 50-180 degrees C elemental sulphur is formed on the catalyst in the fixed bed and adsorbed, from which the desulphurised gas mixture is withdrawn.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 811 417 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
10.12.1997 Patentblatt 1997/50

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B01D 53/86

(21) Anmeldenummer: 97106216.1

(22) Anmeldetag: 16.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT

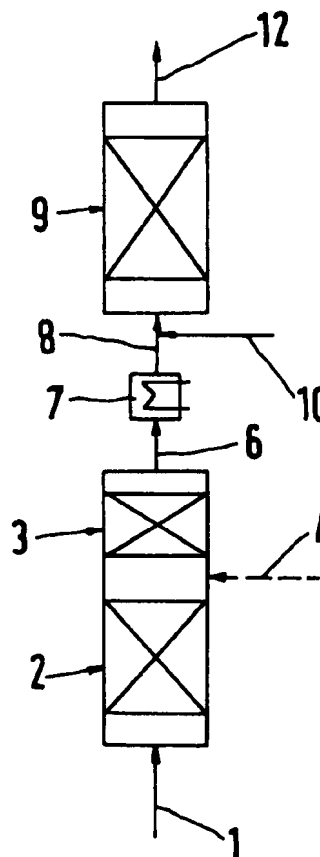
(30) Priorität: 05.06.1996 DE 19622536

(71) Anmelder:  
METALLGESELLSCHAFT  
AKTIENGESELLSCHAFT  
60323 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Willing, Wolfgang, Dr.  
61206 Wöllstadt (DE)  
• Stetzer, Klaus  
63303 Dreieich (DE)

(54) Verfahren zum Entschwefeln eines H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> enthaltenden Gases unter Bildung von Elementarschwefel

(57) Das zu entschwefelnde Gasgemisch wird mit einer Eintrittstemperatur im Bereich von 50 bis 180°C durch eine erste katalytische Reinigungsstufe geleitet, wobei sich der im Festbett angeordnete Katalysator mit Elementarschwefel belädt. Im Gasgemisch, das die erste Stufe verläßt, stellt man einen Gehalt an Wasserstoff ein, so daß das molare Verhältnis H<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub> 4:1 bis 100:1 beträgt. Es folgt eine katalytische Hydrierstufe, aus welcher man ein H<sub>2</sub>S-haltiges Gasgemisch mit einem SO<sub>2</sub>-Restgehalt von höchstens 0,1 Vol.-% abzieht. Unter Zugabe von Sauerstoff leitet man das H<sub>2</sub>S-haltige Gasgemisch durch eine katalytische Endreinigungsstufe, in welcher man bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 180°C Elementarschwefel an einem im Festbett angeordneten Katalysator niederschlägt.



EP 0 811 417 A2

## Beschreibung

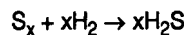
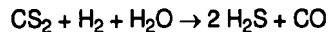
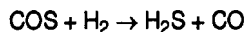
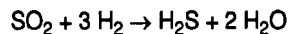
Die Erfindung betrifft ein verfahren zum Entschwefeln eines  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  enthaltenden Gasgemisches an mindestens einem im Festbett angeordneten Katalysator, auf welchem sich Elementarschwefel niederschlägt, welcher durch

5 eine Regenerierbehandlung periodisch entfernt wird.  
Ein solches Verfahren ist aus EP-B-0506160 bekannt. Hierbei arbeitet man in einer ersten katalytischen Reinigungsstufe mit einem metalloxidreichen Katalysator und führt das teilweise gereinigte Gas unter Zugabe von Sauerstoff anschließend durch ein Aktivkohlebett, welches als Endreinigungsstufe dient. Dabei entsteht auf der Aktivkohle neben der Elementarschwefel-Beladung auch eine erhebliche Beladung mit Schwefelsäure. Es hat sich gezeigt, daß die

10 Schwefelsäure das Aktivkohlebett schädigen kann. Diese Schädigung kann durch direktes Einwirken der Schwefelsäure auf die Aktivkohle geschehen, oder aber als Folge von Reaktionen mit Gasbestandteilen.  
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, welches eine hohe Reinheit des aus der Endstufe abgezogenen Gasgemisches ermöglicht. Gleichzeitig soll das Verfahren auch für Gasgemische anwendbar sein, die neben  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  noch erhebliche Mengen an COS und/oder  $\text{CS}_2$  enthalten. Ferner soll der Nachteil der Bildung

15 von Schwefelsäure vermieden werden. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß das zu entschwefelnde Gasgemisch  
a) mit einer Eintrittstemperatur im Bereich von 50 bis  $180^\circ\text{C}$  durch eine erste katalytische Reinigungsstufe strömt, wobei sich der im Festbett angeordnete Katalysator mit Elementarschwefel belädt,  
20 b) daß man aus der ersten katalytischen Reinigungsstufe ein  $\text{SO}_2$  und Elementarschwefel enthaltendes zweites Gasgemisch mit einer Temperatur im Bereich von 80 bis  $280^\circ\text{C}$  abzieht und im zweiten Gasgemisch einen Gehalt an Wasserstoff entsprechend einem molaren Verhältnis von  $\text{H}_2$  zu  $\text{SO}_2$  von 4:1 bis 100:1 einstellt,  
c) daß man das wasserstoffhaltige zweite Gasgemisch durch eine katalytische Hydrierstufe leitet und aus der Hydrierstufe ein  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiges drittes Gasgemisch mit einem  $\text{SO}_2$ -Restgehalt von höchstens 0,1 Vol.-% abzieht,  
25 d) daß man das dritte Gasgemisch unter Zugabe von  $\text{O}_2$ -haltigem Gas in einer Menge von 0,5 bis 20 mol  $\text{O}_2$  pro mol  $\text{H}_2\text{S}$  durch eine katalytische Endreinigungsstufe leitet, in welcher bei Temperaturen im Bereich von 50 bis  $180^\circ\text{C}$  Elementarschwefel an einem im Festbett angeordneten Katalysator gebildet und adsorbiert wird, wobei man aus der Endreinigungsstufe entschwefeltes Gasgemisch abzieht.

30 Die der ersten katalytischen Reinigungsstufe nachgeschaltete Hydrierstufe bringt  $\text{SO}_2$ , COS,  $\text{CS}_2$  und Elementarschwefel insbesondere durch die folgenden Umsetzungen praktisch zum Verschwinden:



40 Das aus der katalytischen Hydrierstufe austretende Gasgemisch enthält somit an Schwefelverbindungen nahezu ausschließlich  $\text{H}_2\text{S}$ . Als Katalysatoren verwendet man in der Hydrierstufe z.B. bekannte Hydrierkatalysatoren, deren Hauptkomponenten Kobalt, Nickel und/oder Molybdän sind.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  können hierbei als Trägersubstanz dienen. Geeignet sind auch Co-Mo- oder Ni-Mo-Hydrierkatalysatoren, die mit weiteren Komponenten imprägniert sind, z.B. Metallen aus der Fe-Gruppe. Ferner können auch Si- und/oder P-Verbindungen als Imprägnierung dienen. Vorteil-

45 hafte Hydrierkatalysatoren verwenden als Trägermaterial  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  zusammen mit den erwähnten Hauptkomponenten (Co, Mo, Ni).  
Für die erste katalytische Reinigungsstufe empfehlen sich metalloxidreiche Katalysatoren, z.B. auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$ . Diese Katalysatoren können zusätzlich noch mit 0,5 bis 5 Gew.-% Nickel, Eisen oder Kobalt imprägniert sein, wie das aus EP-B-0506160 bekannt ist. Für die Endreinigung eignen sich diese metalloxidreichen Katalysatoren ebenfalls. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, in der Endreinigungsstufe mit Aktivkohle oder Aktiv-

50 koks als Katalysator zu arbeiten. Ein bevorzugter Katalysator für die Endreinigungsstufe weist eine Imprägnierung mit 0,5 bis 20 Gew.-% Kupfer auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{TiO}_2$ -Träger auf.  
Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere auch dafür geeignet, Abgase aus Claus-Anlagen zu behandeln. In diesen Fällen weist das zu entschwefelnde Gasgemisch üblicherweise folgende Komponenten auf:

$\text{H}_2\text{S}$ : 0,5 bis 5 Vol.-%,  
 $\text{SO}_2$ : 0,2 bis 3 Vol.-%,  
 $\text{H}_2$ : 0 bis 5 Vol.-%,

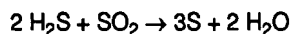
COS: 0 bis 0,5 Vol-% und

CS<sub>2</sub>: 0 bis 0,5 Vol-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so ausgestaltet werden, daß man der ersten katalytischen Reinigungsstufe ein zu entschwefelndes Gasgemisch zuführt, in welchem das Molverhältnis von H<sub>2</sub>S zu SO<sub>2</sub> im Bereich von 1:1 bis 5:1 liegt. Vorteilhaft ist ferner, daß man die Bedingungen in der ersten katalytischen Reinigungsstufe für das Entfernen von CS<sub>2</sub> und COS nicht optimieren muß, da für das Beseitigen dieser Verbindungen nun die katalytische Hydrierstufe vorgesehen ist. In der Endreinigungsstufe läßt sich die Bildung von Schwefelsäure gut unterdrücken, da das in die Endreinigungsstufe eintretende Gas praktisch SO<sub>2</sub>-frei ist. Ferner sind insbesondere Aktivkohle und Cu-Katalysatoren für die selektive Oxidation von H<sub>2</sub>S zu Elementarschwefel geeignet. Ohne Schwierigkeiten kann man aus der Endreinigungsstufe ein behandeltes Gasgemisch abziehen, dessen summierter Gehalt an H<sub>2</sub>S + SO<sub>2</sub> höchstens 250 ppm beträgt. Beim Entschwefeln von Tail-Gasen aus Claus-Anlagen erreicht man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren einen Schwefel-Rückgewinnungsgrad, bezogen auf das der Clausanlage zugeführte Gas, von 99,9%. Ein solcher Rückgewinnungsgrad erforderte bisher wesentlich aufwendigere Waschverfahren.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert, die ein Fließschema des Verfahrens zeigt.

Das zu entschwefelnde Gasgemisch wird in der Leitung (1) herangeführt, wobei es eine Temperatur im Bereich von 50 bis 180°C aufweist. In der ersten katalytischen Reinigungsstufe (2) belädt sich der im Festbett angeordnete Katalysator allmählich mit Elementarschwefel, der aus der exothermen Reaktion



entsteht. Die sich in der ersten Stufe (2) ergebende Temperaturerhöhung ist vorteilhaft, weil dadurch günstige Bedingungen für die anschließende katalytische Hydrierstufe (3) geschaffen werden. Üblicherweise enthält das zu entschwefelnde Gasgemisch einen ausreichend hohen Anteil an H<sub>2</sub> für die Hydrierstufe (3). Sollte dies nicht der Fall sein, kann man durch die gestrichelt eingezeichnete Leitung (4) Wasserstoff zuführen.

Die Eintrittstemperatur der Hydrierstufe (3) liegt üblicherweise bei 80 bis 280°C und vorzugsweise bei 130 bis 170°C.

Wie die Zeichnung zeigt, kann man die erste katalytische Reinigungsstufe (2) und die Hydrierstufe (3) in einem gemeinsamen Behälter unterbringen, wodurch der apparative Aufwand klein gehalten wird. In der Praxis kann das Katalysator-Festbett der Hydrierstufe (3) eine Höhe von 5 bis 100 cm und vorzugsweise 20 bis 50 cm aufweisen. Durch die Hydrierstufe wird es ferner möglich, die Katalysatormenge der ersten Reinigungsstufe (2) etwas zu reduzieren, ohne die Reinigungswirkung der Gesamtanlage zu verschlechtern.

In der Leitung (6) zieht man aus der Hydrierstufe (3) ein H<sub>2</sub>S-haltiges Gasgemisch mit einem SO<sub>2</sub>-Restgehalt von höchstens 0,1 Vol-% ab, dieses Gasgemisch wird hier auch als "drittes Gasgemisch" bezeichnet. Nach einer Kühlung (7) führt man das dritte Gasgemisch durch die Leitung (8) zur Endreinigungsstufe (9). Luft, mit O<sub>2</sub> angereicherte Luft oder technisch reinen Sauerstoff dosiert man durch die Leitung (10) zu. Die Eintrittstemperatur der Endreinigungsstufe (9) liegt im Bereich von 50 bis 180°C und vorzugsweise 90 bis 150°C. Am Katalysator der Endreinigungsstufe wird H<sub>2</sub>S mit O<sub>2</sub> zu Elementarschwefel und Wasser oxidiert. Das entschwefelte Gas mit einem summierten Gehalt an H<sub>2</sub>S+SO<sub>2</sub> von üblicherweise höchstens 250 ppm wird in der Leitung (12) abgezogen.

Die Regenerierung der mit Elementarschwefel beladenen Katalysatoren kann z.B. in der Weise erfolgen, wie es in EP-B-0506160 beschrieben ist. Man verwendet hierzu z.B. einen erhitzten Teilstrom des zu entschwefelnden Gases. Möglich ist es ferner, die Regenerierung mit Wasserdampf durchzuführen.

Beispiel:

Einer der Zeichnung entsprechenden Laborapparat ohne die Leitung (4) werden durch die Leitung (1) 600 NI/h Restgas aus einer Clausanlage zugeführt. Für die erste Reinigungsstufe (2) wird ein körniger Katalysator bestehend aus Aluminiumoxid mit einer Nickel-Imprägnierung (1 Gew.-%) verwendet, der ein Festbett von 1,25 l mit einer Höhe von 100 cm bildet. Der handelsübliche Hydrierkatalysator der Stufe (3) besteht aus körnigem Aluminiumoxid mit einer Imprägnierung von 4,5 Gew.-% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und 12,8 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, das Bett hat eine Schütthöhe von 30 cm. Durch die Leitung (10) werden 15 NI/h Luft zugeführt. Die Endreinigungsstufe (9) wird durch eine Schüttung aus Aluminiumoxid imprägniert mit 8 Gew.-% Kupfer gebildet, wobei die Schüttung 80 cm hoch ist, darüber befindet sich eine Aktivkohleschicht mit 20 cm Höhe, um Schwefeldampf zu adsorbieren.

Das Gas der Leitung (1) enthält 334 Vol.-ppm Elementarschwefel, und in der Leitung (12) finden sich noch 65 Vol.-ppm Elementarschwefel.

Folgende Konzentrationen (in Volumen - ppm) und Temperaturen T (in °C) wurden gemessen, dabei liegt die Meßstelle A zwischen den Stufen (2) und (3), die Meßstelle B am Eintritt in die Stufe (9) und die Meßstelle C am Eintritt in die Aktivkohleschicht: